

18.11.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 13 JAN 2005

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年11月21日

出願番号
Application Number: 特願2003-392957
[ST. 10/C]: [JP2003-392957]

出願人
Applicant(s): JFEスチール株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川 洋

【書類名】 特許願
【整理番号】 P03043B
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C23C 22/00
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社
 内
 【氏名】 松田 武士
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社
 内
 【氏名】 松崎 晃
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社
 内
 【氏名】 岡井 和久
【特許出願人】
 【識別番号】 000001258
 【氏名又は名称】 J F E スチール株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100083253
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 苫米地 正敏
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 066969
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、(α) シリカと、(β) リン酸および／またはリン酸化合物と、(γ) Mg、Mn、Al の中から選ばれる1種以上の金属（但し、化合物および／または複合化合物として含まれる場合を含む）と、(σ) 4 価のバナジウム化合物と、を含有するとともに、これら各成分の付着量が、

(α) シリカ: SiO_2 換算で $1 \sim 2000 \text{ mg/m}^2$

(β) リン酸および／またはリン酸化合物: P 換算の合計で $1 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$

(γ) Mg、Mn、Al の中から選ばれる1種以上の金属: Mg、Mn、Al 換算の合計で $0.5 \sim 800 \text{ mg/m}^2$

(σ) 4 価のバナジウム化合物: V 換算で $0.1 \sim 50 \text{ mg/m}^2$

である複合酸化物皮膜を有し、

その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂 (A) と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体 (C) からなる活性水素含有化合物 (B) との反応生成物 (X) と、下記 (a) ～ (e) の中から選ばれる1種以上の防錆添加成分 (Y) とを含み、該防錆添加成分 (Y) の合計の含有量が前記反応生成物 (X) 100 質量部（固形分）に対して $1 \sim 100$ 質量部（固形分）である、膜厚が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の有機皮膜を有することを特徴とする耐食性、導電性および皮膜外観に優れた表面処理鋼板。

(a) リン酸塩

(b) Ca イオン交換シリカ

(c) モリブデン酸塩

(d) 酸化ケイ素

(e) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

【書類名】明細書

【発明の名称】耐食性、導電性および皮膜外観に優れた表面処理鋼板

【技術分野】

【0001】

本発明は、自動車、家電、建材等の用途に最適な表面処理鋼板に関し、特に、製造時の排水処理、製品を取扱う作業・ユーザーへの影響を考慮し、製品中に環境・人体に悪影響を及ぼす恐れのある物質（特に6価クロム）を全く含まない環境調和型表面処理鋼板に関するものである。

【背景技術】

【0002】

自動車用鋼板、家電製品用鋼板、建材用鋼板には、従来から亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、耐食性（耐白錆性、耐赤錆性）を向上させる目的で、6価クロムを主要成分とした処理液によるクロメート処理が施された鋼板が幅広く用いられてきた。しかし、クロメート処理は公害規制物質である6価クロムを使用するため、最近では従来から使用されていたクロメート処理に代わって、6価クロムを全く用いない無公脂を利用した方法が幾つか提案されており、例えば、以下のような方法を挙げることができる。

【0003】

(1) エポキシ樹脂とアミノ樹脂とタンニン酸を混合した熱硬化性塗料を用いる方法（例えば、特許文献1参照）

(2) 水系樹脂と多価フェノールカルボン酸の混合組成物を用いる方法（例えば、特許文献2参照）などのようなタンニン酸のキレート力を利用する方法

(3) ヒドラジン誘導体水溶液をブリキ又は亜鉛鉄板の表面に塗布する表面処理方法（例えば、特許文献3参照）

(4) 下層に酸化物を含有するリン酸及び／又はリン酸化合物皮膜、その上層に樹脂皮膜からなる有機複合被覆を形成させる技術（例えば、特許文献4、特許文献5参照）

【0004】

【特許文献1】特開昭63-90581号公報

【特許文献2】特開平8-325760号公報

【特許文献3】特公昭53-27694号公報

【特許文献4】特開2002-53980号公報

【特許文献5】特開2002-53979号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、これらの従来技術には以下に述べるような問題点がある。

まず、上記(1)～(3)の方法は、いずれも耐食性の面で問題がある。これは、いずれの方法によっても、得られる皮膜が自己補修効果を有していないことに一因がある。すなわち、クロメート皮膜では、

バリア効果：3価Cr主体の難溶性化合物（水和酸化物）による腐食因子（水、酸素、塩素など）に対する障壁効果

自己補修効果：6価Crによる腐食起点での保護皮膜形成効果
の両者の相乗効果によって高度の耐食性が発現する。ところが、従来のクロムフリー技術では、バリア効果についてはクロムに頼らなくとも有機樹脂等によってある程度付与できるが、自己補修効果については、6価Cr代替となる自己補修性発現物質が提供されていなかったため、高度の耐食性は実現できなかった。

【0006】

また、上記(4)の技術は、上層に特定の自己補修性発現物質を添加することによりある程度の耐食性向上は見られるが、その耐食性は必ずしも十分なものではない。これは亜

鉛めっきとの界面に形成される皮膜、すなわち下層皮膜中に6価Cr代替となる十分な自己補修性発現物質が提供されていないため、直接的な防錆効果が得られていないためである。

したがって本発明の目的は、このような従来技術の課題を解決し、皮膜中に6価クロムなどの公害規制物質を含有することなく優れた耐食性を有し、しかも導電性および皮膜外観にも優れた表面処理鋼板を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するために本発明者らが鋭意検討を行った結果、亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として4価のバナジウム化合物を含む特定の複合酸化皮膜を形成し、その上部に第2層皮膜として特定のキレート形成樹脂皮膜を形成するとともに、このキレート形成樹脂皮膜中に特定の自己補修発現物質を適量配合することにより、格段に優れた耐食性を有することを見出した。

【0008】

本発明はこのような知見に基づきなされたもので、亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、(α) シリカと、(β) リン酸および／またはリン酸化合物と、(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属（但し、化合物および／または複合化合物として含まれる場合を含む）と、(σ) 4価のバナジウム化合物と、を含有するとともに、これら各成分の付着量が、

(α) シリカ: SiO₂ 換算で1~2000mg/m²

(β) リン酸および／またはリン酸化合物: P換算の合計で1~1000mg/m²

(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属: Mg、Mn、Al換算の合計で0.5~800mg/m²

(σ) 4価のバナジウム化合物: V換算で0.1~50mg/m²

である複合酸化皮膜を有し、

その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、下記(a)~(e)の中から選ばれる1種以上の防錆添加成分(Y)とを含み、該防錆添加成分(Y)の合計の含有量が前記反応生成物(X)100質量部(固形分)に対して1~100質量部(固形分)である、膜厚が0.1~5μmの有機皮膜を有することを特徴とする耐食性、導電性および皮膜外観に優れた表面処理鋼板である。

(a) リン酸塩

(b) Caイオン交換シリカ

(c) モリブデン酸塩

(d) 酸化ケイ素

(e) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

【発明の効果】

【0009】

本発明の表面処理鋼板は、皮膜中に6価クロムなどの公害規制物質を含有することなく優れた耐食性を示し、しかも導電性および皮膜外観にも優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明の詳細とその限定理由を説明する。

本発明の表面処理鋼板のベースとなる亜鉛系めっき鋼板としては、亜鉛めっき鋼板、Zn-Ni合金めっき鋼板、Zn-Fe合金めっき鋼板（電気めっき鋼板および合金化溶解亜鉛めっき鋼板）、Zn-Cr合金めっき鋼板、Zn-Mn合金めっき鋼板、Zn-Co合金めっき鋼板、Zn-Co-Cr合金めっき鋼板、Zn-Cr-Ni合金めっき鋼板、Zn-Cr-Fe合金めっき鋼板、Zn-Al合金めっき鋼板（例えば、Zn-5%Al合金めっき鋼板、Zn-55%Al合金めっき鋼板）、Zn-Mg合金めっき鋼板、Zn

-Al-Mg合金めっき鋼板、さらにはこれらのめっき鋼板のめっき皮膜中に金属酸化物、ポリマーなどを分散した亜鉛系複合めっき鋼板（例えば、Zn-SiO₂分散めっき鋼板）などを用いることができる。

【0011】

また、上記のようなめっきのうち、同種または異種のものを2層以上めっきした複層めっき鋼板を用いることもできる。

また、本発明の表面処理鋼板のベースとなるアルミニウム系めっき鋼板としては、アルミニウムめっき鋼板、Al-Si合金めっき鋼板などを用いることができる。

また、めっき鋼板としては、鋼板面に予めNiなどの薄目付のめっきを施し、その上に上記のような各種めっきを施したものであってもよい。

めっきの方法としては、電解法（水溶液中での電解または非水溶媒中での電解）、溶融法、気相法のうち、実施可能ないずれの方法を採用することができる。

【0012】

また、後述するような二層皮膜をめっき皮膜表面に形成した際に皮膜欠陥やムラが生じないようにするため、必要に応じて、予めめっき皮膜表面にアルカリ脱脂、溶剤脱脂、表面調整処理（アルカリ性の表面調整処理、酸性の表面調整処理）などの処理を施しておくことができる。また、表面処理鋼板の使用環境下での黒変（めっき表面の酸化現象の一種）を防止する目的で、必要に応じて予めめっき皮膜表面に鉄族金属イオン（Niイオン、Coイオン、Feイオンの中から選ばれる1種以上）を含む酸性またはアルカリ性水溶液による表面調整処理を施しておくこともできる。また、電気亜鉛めっき鋼板を下地鋼板として用いる場合には、黒変を防止する目的で電気めっき浴に鉄族金属イオン（Niイオン、Coイオン、Feイオンの中から選ばれる1種以上）を添加し、めっき皮膜中にこれらの金属を1ppm以上含有させておくことができる。この場合、めっき皮膜中の鉄族金属濃度の上限については特に制限はない。

【0013】

次に、亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に形成される第1層皮膜である複合酸化物皮膜について説明する。

この複合酸化物皮膜は、従来の酸化リチウムと酸化ケイ素からなる皮膜組成物に代表されるアルカリシリケート処理皮膜とは全く異なり、

(α) シリカと、

(β) リン酸および／またはリン酸化合物と、

(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属（但し、化合物および／または複合化合物として含まれる場合を含む）と、

(δ) 4価のバナジウム化合物と、

を含有する、好ましくはこれらを主成分とする複合酸化物皮膜であり、これら4つの成分を含むことによって、後述するような特有の防錆効果が得られるものである。

【0014】

上記成分(α)であるシリカとしては、耐食性の観点から特にコロイダルシリカが好ましい。また、そのなかでも特に粒子径が14nm以下のもの、さらに望ましくは8nm以下のものが耐食性の観点から好ましい。

また、乾式シリカ微粒子を皮膜組成物溶液に分散させたものを用いることもでき、なかでも粒子径が12nm以下のもの、さらに望ましくは7nm以下のものが好ましい。

皮膜中での上記成分(α)の付着量は、SiO₂換算で1~2000mg/m²とする。SiO₂換算での付着量が1mg/m²未満では成分(α)の添加による効果が十分に期待できず、一方、2000mg/m²を超えると密着性、黒変性に問題が生じる。このような観点からより好ましい付着量は5~1000mg/m²、特に好ましくは10~200mg/m²である。

【0015】

前記成分(β)であるリン酸および／またはリン酸化合物は、例えば、オルトリン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、これらの金属塩や化合物などの1種または2種以上を皮膜組成

物中に添加することにより皮膜成分として配合することができる。

皮膜中でのリン酸化合物の存在形態も特別な限定はなく、また、結晶もしくは非結晶であるか否かも問わない。また、皮膜中のリン酸および／またはリン酸化合物のイオン性、溶解度についても特別な制約はない。

皮膜中での上記成分(β)の付着量は、P換算の合計で1～1000mg/m²とする。P換算での付着量が1mg/m²未満では成分(β)の添加による効果が十分に期待できず、一方、1000mg/m²を超えると耐食性、スポット溶接性に問題が生じる。このような観点からより好ましい付着量は5～500mg/m²、特に好ましくは10～100mg/m²である。

【0016】

上記成分(γ)であるMg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属が皮膜中に存在する形態は特に限定されず、金属として、或いは酸化物、水酸化物、水和酸化物、リン酸化合物、配位化合物などの化合物若しくは複合化合物として存在してもよい。これらの化合物、水酸化物、水和酸化物、リン酸化合物、配位化合物などのイオン性、溶解度などについても特に限定されない。

皮膜中に成分(γ)を導入する方法としては、Mg、Mn、Alのリン酸塩、硫酸塩、硝酸塩、塩化物などとして皮膜組成物に含有させればよい。

皮膜中での上記成分(γ)の付着量は、Mg、Mn、Al換算の合計で0.5～800mg/m²とする。Mg、Mn、Al換算の合計での付着量が0.5mg/m²未満では成分(γ)の添加による効果が十分に期待できず、一方、800mg/m²を超えると耐食性、皮膜外観に問題が生じる。このような観点からより好ましい付着量は、1～500mg/m²、特に好ましくは5～100mg/m²である。

【0017】

上記成分(σ)である4価のバナジウム化合物としては、バナジウムの酸化物、水酸化物、硫化物、硫酸物、炭酸物、ハロゲン化物、窒化物、フッ化物、炭化物、シアン化物(チオシアン化物)およびこれらの塩などが挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。また、4価のバナジウム化合物としては、特に耐食性および耐黒変性の観点から、5価のバナジウム化合物を予め還元剤を用いて4価に還元したものをを用いることが好ましい。この場合、用いる還元剤は無機系、有機系いずれでもよいが、有機系がより好ましい。

【0018】

バナジウム化合物のうち、5価のバナジウム化合物を使用した場合には、処理液安定性が劣るため均一な皮膜形成ができず、十分な耐食性が得られない。また、2価、3価のバナジウム化合物を使用した場合も耐食性が劣る。これに対して4価のバナジウム化合物を用いた場合にはそのような問題はなく、上記成分(α)～(γ)との相乗効果により優れた耐食性が得られる。

皮膜中での上記成分(σ)の付着量は、V換算で0.1～50mg/m²とする。V換算の付着量が0.1mg/m²未満では成分(σ)の添加による効果が十分に期待できず、一方、50mg/m²を超えると皮膜の着色、黒変の問題が生じる。このような観点からより好ましい付着量は0.5～30mg/m²、特に好ましくは1～10mg/m²である。

【0019】

以上のような成分を含む複合酸化皮膜をめっき鋼板の表面に形成することにより、極めて優れた耐食性が得られる理由は必ずしも明らかではないが、以下のような機構によるものと推定される。

すなわち、まず、バリア性皮膜としての作用効果に関しては、緻密で難溶性の複合酸化皮膜が腐食因子を遮断することにより、高度なバリア効果が得られる。これは、(a)シリカがリン酸またはリン酸化合物と成分(γ)の金属と共に安定で緻密なバリア皮膜を形成すること、(b)シリカ中のケイ酸イオンが腐食環境下で塩基性塩化亜鉛の形成を促し、バリア性を向上させること、(c)4価のバナジウム化合物を添加することにより、4価の

バナジル (IV) イオン: VO_2^+ やその錯イオン (例えば、 $[\text{VO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$) とリン酸イオンとが皮膜中で難溶性の塩を形成し、この塩がバリア性を向上させること、(d) 4 価のバナジウム化合物は 5 価のバナジウム化合物と異なり、処理液安定性に優れているため均一な皮膜形成が可能となること、などによるものと考えられるが、特に、リン酸イオンやシリカとの結合を介して成分 (γ) の金属及びバナジウム化合物が取り込まれた緻密且つ難溶性の皮膜が形成され、且つ上記 (a) ~ (d) の作用が有機的に組み合わせられることにより、高度のバリア効果が得られるものと考えられる。

【0020】

さらに、複合酸化物皮膜は上記のような高度なバリア効果に加えて、優れた自己補修効果を有する。これは、(A) 皮膜に欠陥が生じた場合に、カソード反応によって OH^- イオンが生成して界面がアルカリ性になることにより上記成分 (γ) が $\text{Me}(\text{OH})_2$ として沈殿し、緻密で難溶性の生成物として欠陥を封鎖し、腐食反応を抑制すること、(B) 上述したようにリン酸またはリン酸化合物は複合酸化物皮膜の緻密性の向上に寄与するとともに、皮膜欠陥部で腐食反応であるアノード反応によって溶解した亜鉛イオンをリン酸成分が捕捉し、難溶性のリン酸亜鉛化合物としてそこに沈殿生成物を形成すること、(C) 4 価のバナジウム化合物は、その酸化作用のためにバナジウム化合物自身が還元され、酸化物や水酸化物などの形態の皮膜がめっき層の表面に形成され、これが自己補修作用を示すこと、などによるものと考えられるが、この自己補修効果についても、特に、リン酸イオンやシリカとの結合を介して成分 (γ) の金属及びバナジウム化合物が取り込まれた皮膜が形成され、且つ上記 (A) ~ (C) の作用が有機的に組み合わせられることにより、高度の自己補修効果が得られるものと考えられる。

そして、以上のような高度のバリア効果と自己補修効果とにより、極めて優れた耐食性の実現されるものである。

【0021】

次に、上記複合酸化物皮膜 (第 1 層皮膜) の上部に第 2 層皮膜として形成される有機皮膜について説明する。

第 1 層皮膜の上部に形成される有機皮膜は、皮膜形成有機樹脂 (A) と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体 (C) からなる活性水素含有化合物 (B) との反応生成物 (X) と、自己補修性発現物質である下記 (a) ~ (e) の中から選ばれる 1 種以上の防錆添加成分 (Y) とを含む (好ましくは、主成分として含む) ものである。

(a) リン酸塩

(b) Ca イオン交換シリカ

(c) モリブデン酸塩

(d) 酸化ケイ素

(e) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる 1 種以上の有機化合物

【0022】

皮膜形成有機樹脂 (A) の種類としては、一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体 (C) からなる活性水素含有化合物 (B) と反応して、皮膜形成有機樹脂に活性水素含有化合物 (B) が付加、縮合などの反応により結合でき、且つ皮膜を適切に形成できる樹脂であれば特別な制約はない。この皮膜形成有機樹脂 (A) としては、例えば、エポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、アクリル系共重合体樹脂、ポリブタジエン樹脂、フェノール樹脂、及びこれらの樹脂の付加物又は縮合物などを挙げることができ、これらのうちの 1 種を単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

【0023】

また、皮膜形成有機樹脂 (A) としては、反応性、反応の容易さ、防食性などの点から、樹脂中にエポキシ基を含有するエポキシ基含有樹脂 (D) が特に好ましい。このエポキシ基含有樹脂 (D) としては、一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘

導体 (C) からなる活性水素含有化合物 (B) と反応して、皮膜形成有機樹脂に活性水素含有化合物 (B) が付加、縮合などの反応により結合でき、且つ皮膜を適切に形成できる樹脂であれば特別な制約はなく、例えば、エポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂、エポキシ基含有モノマーと共重合したアクリル系共重合体樹脂、エポキシ基を有するポリブタジエン樹脂、エポキシ基を有するポリウレタン樹脂、及びこれらの樹脂の付加物若しくは縮合物などが挙げられ、これらのエポキシ基含有樹脂の 1 種を単独でまたは 2 種以上を混合して用いることができる。

また、これらのエポキシ基含有樹脂 (D) の中でも、めっき表面との密着性、耐食性の点からエポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂が特に好適である。またその中でも、酸素などの腐食因子に対して優れた遮断性を有する熱硬化性のエポキシ樹脂や変性エポキシ樹脂が最も適であり、とりわけ高度な導電性及びスポット溶接性を得るために皮膜の付着量を低レベルにする場合には特に有利である。

【0024】

上記エポキシ樹脂としては、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ノボラック型フェノールなどのポリフェノール類とエピクロロヒドリンなどのエピハロヒドリンとを反応させてグリシジル基を導入してなるか、若しくはこのグリシジル基導入反応生成物にさらにポリフェノール類を反応させて分子量を増大させてなる芳香族エポキシ樹脂、さらには脂肪族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂などが挙げられ、これらの 1 種を単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。これらのエポキシ樹脂は、特に低温での皮膜形成性を必要とする場合には数平均分子量が 1500 以上であることが好適である。

上記変性エポキシ樹脂としては、上記エポキシ樹脂中のエポキシ基または水酸基に各種変性剤を反応させた樹脂を挙げることができ、例えば、乾性油脂脂肪酸を反応させたエポキシエステル樹脂、アクリル酸又はメタクリル酸などを含有する重合性不飽和モノマー成分で変性したエポキシアクリレート樹脂、イソシアネート化合物を反応させたウレタン変性エポキシ樹脂などを例示できる。

【0025】

上記エポキシ基含有モノマーと共重合したアクリル系共重合体樹脂としては、エポキシ基を有する不飽和モノマーとアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルを必須とする重合性不飽和モノマー成分とを、溶液重合法、エマルジョン重合法または懸濁重合法などによって合成した樹脂を挙げることができる。

上記重合性不飽和モノマー成分としては、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、*n*-、*i*so-若しくは *tert*-ブチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸の C1~24 アルキルエステル；アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、ビニルトルエン、アクリルアミド、アクリロニトリル、N-メチロール (メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミドの C1~4 アルキルエーテル化物；N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレートなどを挙げることができる。

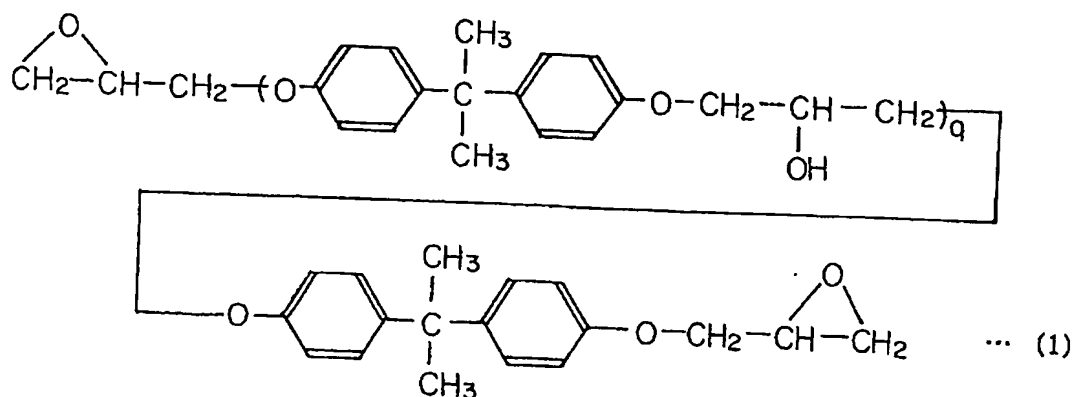
また、エポキシ基を有する不飽和モノマーとしては、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル (メタ) アクリレートなど、エポキシ基と重合性不飽和基を持つものであれば特別な制約はない。

また、このエポキシ基含有モノマーと共重合したアクリル系共重合体樹脂は、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などによって変性させた樹脂とすることもできる。

【0026】

前記エポキシ樹脂として特に好ましいのは、ビスフェノール A とエピハロヒドリンとの反応生成物である下記 (1) 式に示される化学構造を有する樹脂であり、このエポキシ樹脂は特に耐食性に優れているため好ましい。

【化1】



(q : 0 ~ 50)

このようなビスフェノール A 型エポキシ樹脂の製造法は当業界において広く知られている。また、上記化学構造式において、q は 0 ~ 50、好ましくは 1 ~ 40、特に好ましくは 2 ~ 20 である。

なお、皮膜形成有機樹脂 (A) は、有機溶剤溶解型、有機溶剤分散型、水溶解型、水分散型のいずれであってもよい。

【0027】

本発明では皮膜形成有機樹脂 (A) の分子中にヒドラジン誘導体を付与することを狙いとしており、このため活性水素含有化合物 (B) の少なくとも一部 (好ましくは全部) は、活性水素を有するヒドラジン誘導体 (C) であることが必要である。

皮膜形成有機樹脂 (A) がエポキシ基含有樹脂である場合、そのエポキシ基と反応する活性水素含有化合物 (B) として例えば以下に示すようなものを例示でき、これらの 1 種または 2 種以上を使用できるが、この場合も活性水素含有化合物 (B) の少なくとも一部 (好ましくは全部) は、活性水素を有するヒドラジン誘導体であることが必要である。

- ・ 活性水素を有するヒドラジン誘導体
- ・ 活性水素を有する第 1 級または第 2 級のアミン化合物
- ・ アンモニア、カルボン酸などの有機酸
- ・ 塩化水素などのハロゲン化水素
- ・ アルコール類、チオール類
- ・ 活性水素を有しないヒドラジン誘導体または第 3 級アミンと酸との混合物である 4 級

塩化剤

【0028】

前記活性水素を有するヒドラジン誘導体 (C) としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

- (1) カルボヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、チオカルボヒドラジド、4, 4'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド、ベンゾフェノンヒドラゾン、アミノポリアクリルアミドなどのヒドラジド化合物；
- (2) ピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール、3-メチル-5-ピラゾロン、3-アミノ-5-メチルピラゾールなどのピラゾール化合物；
- (3) 1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、4-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、5-アミノ-3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、2, 3-ジヒドロ-3-オキソ-1, 2, 4-トリアゾール、1H-ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール (1 水和物)、6-メチル-8-ヒドロキシトリアゾロピリダジン、6-フェニル-8-ヒ

ドロキシトリアゾロピリダジン、5-ヒドロキシ-7-メチル-1, 3, 8-トリアザインドリジンなどのトリアゾール化合物;

【0029】

(4) 5-フェニル-1, 2, 3, 4-テトラゾール、5-メルカプト-1-フェニル-1, 2, 3, 4-テトラゾールなどのテトラゾール化合物;

(5) 5-アミノ-2-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾールなどのチアジアゾール化合物;

(6) マレイン酸ヒドラジド、6-メチル-3-ピリダゾン、4, 5-ジクロロ-3-ピリダゾン、4, 5-ジプロモ-3-ピリダゾン、6-メチル-4, 5-ジヒドロ-3-ピリダゾンなどのピリダジン化合物

また、これらのなかでも、5員環または6員環の環状構造を有し、環状構造中に窒素原子を有するピラゾール化合物、トリアゾール化合物が特に好適である。

これらのヒドラジン誘導体は1種を単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0030】

活性水素含有化合物(B)の一部として使用できる上記活性水素を有するアミン化合物の代表例としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

(1) ジエチレントリアミン、ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、エチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミンなどの1個の2級アミノ基と1個以上の1級アミノ基を含有するアミン化合物の1級アミノ基を、ケトン、アルデヒド若しくはカルボン酸と例えば100~230℃程度の温度で加熱反応させてアルジミン、ケチミン、オキサゾリン若しくはイミダゾリンに変性した化合物;

(2) ジエチルアミン、ジエタノールアミン、ジ-n-または-i s o-プロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミンなどの第2級モノアミン;

(3) モノエタノールアミンのようなモノアルカノールアミンとジアルキル(メタ)アクリルアミドとをミカエル付加反応により付加させて得られた第2級アミン含有化合物;

(4) モノエタノールアミン、ネオペンタノールアミン、2-アミノプロパノール、3-アミノプロパノール、2-ヒドロキシ-2' (アミノプロポキシ) エチルエーテルなどのアルカノールアミンの1級アミノ基をケチミンに変性した化合物;

【0031】

活性水素含有化合物(B)の一部として使用できる上記4級塩化剤は、活性水素を有しないヒドラジン誘導体または第3級アミンはそれ自体ではエポキシ基と反応性を有しないので、これらをエポキシ基と反応可能とするために酸との混合物としたものである。4級塩化剤は、必要に応じて水の存在下でエポキシ基と反応し、エポキシ基含有樹脂と4級塩を形成する。

4級塩化剤を得るために使用される酸は、酢酸、乳酸などの有機酸、塩酸などの無機酸のいずれでもよい。また、4級塩化剤を得るために使用される活性水素を有しないヒドラジン誘導体としては、例えば3, 6-ジクロロピリダジンなどを、また、第3級アミンとしては、例えば、ジメチルエタノールアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリイソプロピルアミン、メチルジエタノールアミンなどを挙げることができる。

【0032】

皮膜形成有機樹脂(A)と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)は、皮膜形成有機樹脂(A)と活性水素含有化合物(B)とを10~300℃、好ましくは50~150℃で約1~8時間程度反応させて得られる。

この反応は有機溶剤を加えて行ってもよく、使用する有機溶剤の種類は特に限定されない。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類; エタノール、ブタノール、2-エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、エチレングリコールモノイソプロピ

ルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどの水酸基を含有するアルコール類やエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどのエステル類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素等を例示でき、これらの1種または2種以上を使用することができる。また、これらのなかでエポキシ樹脂との溶解性、塗膜形成性などの面からは、ケトン系又はエーテル系の溶剤が特に好ましい。

【0033】

皮膜形成有機樹脂（A）と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体（C）からなる活性水素含有化合物（B）との配合比率は、固形分の割合で皮膜形成有機樹脂（A）100質量部に対して、活性水素含有化合物（B）を0.5～20質量部、特に好ましくは1.0～10質量部とするのが望ましい。

また、皮膜形成有機樹脂（A）がエポキシ基含有樹脂（D）である場合には、エポキシ基含有樹脂（D）と活性水素含有化合物（B）との配合比率は、活性水素含有化合物（B）の活性水素基の数とエポキシ基含有樹脂（D）のエポキシ基の数との比率〔活性水素基数／エポキシ基数〕が0.01～10、より好ましくは0.1～8、さらに好ましくは0.2～4とすることが耐食性などの点から適当である。

また、活性水素含有化合物（B）中における活性水素を有するヒドラジン誘導体（C）の割合は10～100モル%、より好ましくは30～100モル%、さら好ましくは40～100モル%とすることが適当である。活性水素を有するヒドラジン誘導体（C）の割合が10モル%未満では有機皮膜に十分な防錆機能を付与することができず、得られる防錆効果は皮膜形成有機樹脂とヒドラジン誘導体を単に混合して使用した場合と大差なくなる。

【0034】

本発明では緻密なバリア皮膜を形成するために、樹脂組成物中に硬化剤を配合し、有機皮膜を加熱硬化させることが望ましい。

樹脂組成物皮膜を形成する場合の硬化方法としては、(1)イソシアネートと基体樹脂中の水酸基とのウレタン化反応を利用する硬化方法、(2)メラミン、尿素及びベンゾグアニミンの中から選ばれた1種以上にホルムアルデヒドを反応させてなるメチロール化合物の一部若しくは全部に炭素数1～5の1価アルコールを反応させてなるアルキルエーテル化アミノ樹脂と基体樹脂中の水酸基との間のエーテル化反応を利用する硬化方法、が適当であるが、このうちイソシアネートと基体樹脂中の水酸基とのウレタン化反応を主反応とすることが特に好適である。

【0035】

上記(1)の硬化方法で用いるポリイソシアネート化合物は、1分子中に少なくとも2個のイソシアネート基を有する脂肪族、脂環族（複素環を含む）又は芳香族イソシアネート化合物、若しくはそれらの化合物を多価アルコールで部分反応させた化合物である。このようなポリイソシアネート化合物としては、例えば以下のものが例示できる。

(i) m-またはp-フェニレンジイソシアネート、2, 4-または2, 6-トリレンジイソシアネート、o-またはp-キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート

(ii) 上記(i)の化合物単独またはそれらの混合物と多価アルコール（エチレングリコール、プロピレングリコールなどの2価アルコール類；グリセリン、トリメチロールプロパンなどの3価アルコール；ペンタエリスリトールなどの4価アルコール；ソルビトール、ジペンタエリスリトールなどの6価アルコールなど）との反応生成物であって、1分子中に少なくとも2個のイソシアネートが残存する化合物

これらのポリイソシアネート化合物は、1種を単独でまたは2種以上を混合して使用できる。

【0036】

また、ポリイソシアネート化合物の保護剤（ブロック剤）としては、例えば、

- (1) メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクチルアルコールなどの脂肪族モノアルコール類
- (2) エチレングリコールおよび／またはジエチレングリコールのモノエーテル類、例えば、メチル、エチル、プロピル（*n*-, *i*so）、ブチル（*n*-, *i*so, *sec*）などのモノエーテル
- (3) フェノール、クレゾールなどの芳香族アルコール
- (4) アセトオキシム、メチルエチルケトンオキシムなどのオキシム

などが使用でき、これらの1種または2種以上と前記ポリイソシアネート化合物とを反応させることにより、少なくとも常温下で安定に保護されたポリイソシアネート化合物を得ることができる。

【0037】

このようなポリイソシアネート化合物（E）は、硬化剤として皮膜形成有機樹脂（A）に対し、 $(A)/(E) = 95/5 \sim 55/45$ （不揮発分の重量比）、好ましくは $(A)/(E) = 90/10 \sim 65/35$ の割合で配合するのが適当である。ポリイソシアネート化合物には吸水性があり、これを $(A)/(E) = 55/45$ を超えて配合すると有機皮膜の密着性を劣化させるおそれがある。さらに、有機皮膜上に上塗り塗装を行った場合、未反応のポリイソシアネート化合物が塗膜中に移動し、塗膜の硬化阻害や密着性不良を起こすおそれがある。このような観点から、ポリイソシアネート化合物（E）の配合量は $(A)/(E) = 55/45$ 以下とすることが好ましい。

【0038】

なお、皮膜形成有機樹脂（A）は以上のような架橋剤（硬化剤）の添加により十分に架橋するが、さらに低温架橋性を増大させるため、公知の硬化促進触媒を使用することが望ましい。この硬化促進触媒としては、例えば、N-エチルモルホリン、ジブチル錫ジラウレート、ナフテン酸コバルト、塩化第1スズ、ナフテン酸亜鉛、硝酸ビスマスなどが使用できる。

また、例えば皮膜形成有機樹脂（A）にエポキシ基含有樹脂を使用する場合、付着性など若干の物性向上を狙いとして、エポキシ基含有樹脂とともに公知のアクリル、アルキッド、ポリエステルなどの樹脂を混合して用いることもできる。

【0039】

次に、自己補修性発現物質である防錆添加成分（Y）について説明する。

上記成分（a）であるリン酸塩は、単塩、複塩などの全ての種類の塩を含む。また、それを構成する金属カチオンに限定はなく、リン酸亜鉛、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、リン酸アルミニウムなどのいずれの金属カチオンでもよい。また、リン酸イオンの骨格や縮合度などにも限定はなく、正塩、二水素塩、一水素塩または亜リン酸塩のいずれでもよく、さらに、正塩はオルトリン酸塩の他、ポリリン酸塩などの全ての縮合リン酸塩を含む。

また、上記成分（a）であるリン酸塩とともにカルシウム化合物を複合添加することにより、耐食性をさらに向上させることができる。カルシウム化合物は、カルシウム酸化物、カルシウム水酸化物、カルシウム塩のいずれでもよく、これらの1種または2種以上を使用できる。また、カルシウム塩の種類にも特に制限はなく、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、リン酸カルシウムなどのようなカチオンとしてカルシウムのみを含む単塩のほか、リン酸カルシウム・亜鉛、リン酸カルシウム・マグネシウムなどのようなカルシウムとカルシウム以外のカチオンを含む複塩を使用してもよい。

【0040】

また、上記成分（b）であるCaイオン交換シリカは、カルシウムイオンを多孔質シリカゲル粉末の表面に固定したもので、腐食環境下でCaイオンが放出されて沈殿膜を形成する。

Caイオン交換シリカとしては任意のものをを用いることができるが、平均粒子径が6 μ m以下、望ましくは4 μ m以下のものが好ましく、例えば、平均粒子径が2～4 μ mのもの

のを用いることができる。Caイオン交換シリカの平均粒子径が $6\mu\text{m}$ を超えると耐食性が低下するとともに、塗料組成物中での分散安定性が低下する。

Caイオン交換シリカ中のCa濃度は $1\text{wt}\%$ 以上、望ましくは $2\sim 8\text{wt}\%$ であることが好ましい。Ca濃度が $1\text{wt}\%$ 未満ではCa放出による防錆効果が十分に得られない。なお、Caイオン交換シリカの表面積、pH、吸油量については特に限定されない。

【0041】

以上のようなCaイオン交換シリカとしては、W.R.Grace&Co.製のSHIELDEX C303（平均粒子径 $2.5\sim 3.5\mu\text{m}$ 、Ca濃度 $3\text{wt}\%$ ）、SHIELDEX AC3（平均粒子径 $2.3\sim 3.1\mu\text{m}$ 、Ca濃度 $6\text{wt}\%$ ）、SHIELDEX AC5（平均粒子径 $3.8\sim 5.2\mu\text{m}$ 、Ca濃度 $6\text{wt}\%$ ）（以上、いずれも商品名）、富士シリシア化学（株）製のSHIELDEX（平均粒子径 $3\mu\text{m}$ 、Ca濃度 $6\sim 8\text{wt}\%$ ）、SHIELDEX SY710（平均粒子径 $2.2\sim 2.5\mu\text{m}$ 、Ca濃度 $6.6\sim 7.5\text{wt}\%$ ）（以上、いずれも商品名）などを用いることができる。

【0042】

上記成分(c)であるモリブデン酸塩は、その骨格、縮合度に限定はなく、例えば、オルトモリブデン酸塩、パラモリブデン酸塩、メタモリブデン酸塩などが挙げられる。また、単塩、複塩などの全ての塩を含み、複塩としてはリン酸モリブデン酸塩などが挙げられる。

上記成分(d)である酸化ケイ素は、コロイダルシリカ、乾式シリカのいずれでもよい。コロイダルシリカとしては、水系皮膜形成樹脂をベースとする場合には、例えば、日産化学工業（株）製のスノーテックスO、スノーテックスN、スノーテックス20、スノーテックス30、スノーテックス40、スノーテックスC、スノーテックスS（以上、いずれも商品名）、触媒化成工業（株）製のカタロイドS、カタロイドSI-350、カタロイドSI-40、カタロイドSA、カタロイドSN（以上、いずれも商品名）、旭電化工業（株）製のアダライトAT-20~50、アダライトAT-20N、アダライトAT-300、アダライトAT-300S、アダライトAT20Q（以上、いずれも商品名）などを用いることができる。

【0043】

また、溶剤系皮膜形成樹脂をベースとする場合には、例えば、日産化学工業（株）製のオルガノシリカゾルMA-ST-M、オルガノシリカゾルIPA-ST、オルガノシリカゾルEG-ST、オルガノシリカゾルE-ST-ZL、オルガノシリカゾルNPC-ST、オルガノシリカゾルDMAC-ST、オルガノシリカゾルDMAC-ST-ZL、オルガノシリカゾルXBA-ST、オルガノシリカゾルMIBK-ST（以上、いずれも商品名）、触媒化成工業（株）製のOSCAL-1132、OSCAL-1232、OSCAL-1332、OSCAL-1432、OSCAL-1532、OSCAL-1632、OSCAL-1722（以上、いずれも商品名）などを用いることができる。

【0044】

特に、有機溶剤分散型シリカゾルは、分散性に優れ、ヒュームドシリカよりも耐食性に優れている。

また、ヒュームドシリカとしては、例えば、日本アエロジル（株）製のAEROSIL R971、AEROSIL R812、AEROSIL R811、AEROSIL R974、AEROSIL R202、AEROSIL R805、AEROSIL 130、AEROSIL 200、AEROSIL 300、AEROSIL 300CF（以上、いずれも商品名）などを用いることができる。

微粒子シリカは、腐食環境下において緻密で安定な亜鉛の腐食生成物の生成に寄与し、この腐食生成物がめっき表面に緻密に形成されることによって、腐食の促進を抑制することができると考えられている。

耐食性の観点からは、微粒子シリカは粒子径が $5\sim 50\text{nm}$ 、望ましくは $5\sim 20\text{nm}$ 、さらに好ましくは $5\sim 15\text{nm}$ のものをを用いるのが好ましい。

【0045】

上記成分 (e) の有機化合物のうち、トリアゾール類としては、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、5-アミノ-3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、1H-ベンゾトリアゾールなどが、またチオール類としては、1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール、2-メルカプトベンツイミダゾールなどが、またチアジアゾール類としては、5-アミノ-2-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾールなどが、またチアゾール類としては、2-N, N-ジエチルチオベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール類などが、またチウラム類としては、テトラエチルチウラムジスルフィドなどが、それぞれ挙げられる。

【0046】

有機皮膜中での上記防錆添加成分 (Y) の合計の配合量 (上記成分 (a) ~ (e) の中から選ばれる 1 種以上の自己補修性発現物質の合計の配合量) は、基体樹脂 (反応生成物 (X)) 100 質量部 (固形分) に対して、1~100 質量部 (固形分)、好ましくは 5~80 質量部 (固形分)、さらに好ましくは 10~50 質量部 (固形分) とする。防錆添加成分 (Y) の配合量が 1 質量部未満では耐食性向上効果が小さい。一方、配合量が 100 質量部を超えると、耐食性が低下するので好ましくない。

【0047】

また、有機皮膜中には上記の防錆添加成分に加えて、腐食抑制剤として、他の酸化物微粒子 (例えば、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化セリウム、酸化アンチモンなど)、リンモリブデン酸塩 (例えば、リンモリブデン酸アルミニウムなど)、有機リン酸及びその塩 (例えば、フィチン酸、フィチン酸塩、ホスホン酸、ホスホン酸塩、及びこれらの金属塩、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩など)、有機インヒビター (例えば、ヒドラジン誘導体、チオール化合物、ジチオカルバミン酸塩など) などの 1 種または 2 種以上を添加できる。

【0048】

有機皮膜中には、さらに必要に応じて、皮膜の加工性を向上させる目的で固形潤滑剤を配合することができる。

本発明に適用できる固形潤滑剤としては、例えば、以下のようなものが挙げられ、これらの 1 種または 2 種以上を用いることができる。

- (1) ポリオレフィンワックス、パラフィンワックス: 例えば、ポリエチレンワックス、合成パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、塩素化炭化水素など
- (2) フッ素樹脂微粒子: 例えば、ポリフルオロエチレン樹脂 (ポリ 4 フッ化エチレン樹脂など)、ポリフッ化ビニル樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂など

【0049】

また、この他にも、脂肪酸アミド系化合物 (例えば、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド、オレイン酸アミド、エシル酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミドなど)、金属石けん類 (例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛、ラウリン酸カルシウム、パルミチン酸カルシウムなど)、金属硫化物 (例えば、二硫化モリブデン、二硫化タングステンなど)、グラファイト、フッ化黒鉛、窒化ホウ素、ポリアルキレングリコール、アルカリ金属硫酸塩などの 1 種または 2 種以上を用いてもよい。

【0050】

以上の固形潤滑剤の中でも、特に、ポリエチレンワックス、フッ素樹脂微粒子 (なかでも、ポリ 4 フッ化エチレン樹脂微粒子) が好適である。

ポリエチレンワックスとしては、例えば、ヘキスト社製のセリダスト 9615A、セリダスト 3715、セリダスト 3620、セリダスト 3910 (以上、いずれも商品名)、三洋化成 (株) 製のサンワックス 131-P、サンワックス 161-P (以上、いずれも商品名)、三井石油化学 (株) 製のケミパール W-100、ケミパール W-200、ケミパール W-500、ケミパール W-800、ケミパール W-950 (以上、いずれも商品名) などを用いることができる。

【0051】

また、フッ素樹脂微粒子としては、テトラフルオロエチレン微粒子が最も好ましく、例えば、ダイキン工業（株）製のルブロン L-2、ルブロン L-5（以上、いずれも商品名）、三井・デュボン（株）製のMP1100、MP1200（以上、いずれも商品名）、旭アイシーアイフロロポリマーズ（株）製のフルオンディスパージョン AD1、フルオンディスパージョン AD2、フルオン L141J、フルオン L150J、フルオン L155J（以上、いずれも商品名）などが好適である。

また、これらのなかで、ポリオレフィンワックスとテトラフルオロエチレン微粒子の併用により特に優れた潤滑効果が期待できる。

有機皮膜中での固形潤滑剤の配合量は、基体樹脂（反応生成物（X））100質量部（固形分）に対して、1～80質量部（固形分）、好ましくは3～40質量部（固形分）とすることが好ましい。固形潤滑剤の配合量が1質量部未満では潤滑効果が乏しく、一方、配合量が80質量部を超えると塗装性が低下するので好ましくない。

【0052】

有機皮膜中には、さらに必要に応じて、添加剤として、有機着色顔料（例えば、縮合多環系有機顔料、フタロシアニン系有機顔料など）、着色染料（例えば、有機溶剤可溶性アゾ系染料、水溶性アゾ系金属染料など）、無機顔料（例えば、酸化チタンなど）、キレート剤（例えば、チオールなど）、導電性顔料（例えば、亜鉛、アルミニウム、ニッケルなどの金属粉末、リン化鉄、アンチモンドープ型酸化錫など）、カップリング剤（例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤など）、メラミン・シアヌル酸付加物などの1種又は2種以上を添加することができる。

有機皮膜の乾燥膜厚は0.1～5 μ m、好ましくは0.3～3 μ m、さらに好ましくは0.5～2 μ mとする。有機皮膜の膜厚が0.1 μ m未満では耐食性が不十分であり、一方、膜厚が5 μ mを超えると導電性、加工性が低下する。

【0053】

以上述べた第2層皮膜である有機皮膜の防食機構については、次のように考えられる。

すなわち、単なる低分子量のキレート化剤ではなく、皮膜形成有機樹脂にヒドラジン誘導体を付与することによって、（1）緻密な有機高分子皮膜により酸素や塩素イオンなどの腐食因子を遮断する効果が得られること、（2）ヒドラジン誘導体が第1層皮膜の表面と安定で強固に結合して不動態化層を形成できること、（3）腐食反応によって溶出した亜鉛イオンを皮膜中のフリーのヒドラジン誘導体基がトラップし、安定な不溶性キレート化合物層を形成するため、界面でのイオン伝導層の形成が抑制されて腐食の進行が抑制されること、などの作用効果により腐食の進行が効果的に抑制され、優れた耐食性が得られるものと考えられる。

【0054】

また、皮膜形成有機樹脂（A）として、特にエポキシ基含有樹脂を用いた場合には、エポキシ基含有樹脂と架橋剤との反応により緻密なバリア皮膜が形成され、このバリア皮膜は酸素などの腐食因子の透過抑制能に優れ、また、分子中の水酸基により素地との優れた結合力が得られるため、特に優れた耐食性（バリア性）が得られる。さらに、活性水素を有するヒドラジン誘導体（C）として、特に活性水素を有するピラゾール化合物または／および活性水素を有するトリアゾール化合物を用いることにより、より優れた耐食性（バリア性）が得られる。

【0055】

従来技術として皮膜形成有機樹脂にヒドラジン誘導体を混合した組成物を用いる方法が知られているが、この従来技術のように皮膜形成有機樹脂に単にヒドラジン誘導体を混合しただけでは、腐食抑制の向上効果はほとんど認められない。その理由は、皮膜形成有機樹脂の分子中に組み込まれていないヒドラジン誘導体は、第1層皮膜中の金属とキレート化合物を形成するものの、そのキレート化合物は低分子量のため緻密なバリア層にはならないためであると考えられる。これに対して、本発明のように皮膜形成有機樹脂の分子中にヒドラジン誘導体を組み込むことにより、格段に優れた腐食抑制効果が得られる。

【0056】

また、本発明では上記のような特定の有機高分子樹脂からなる有機皮膜中に、

- (a) リン酸塩
- (b) Ca イオン交換シリカ
- (c) モリブデン酸塩
- (d) 酸化ケイ素

(e) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる 1 種以上の有機化合物

の中から選ばれる 1 種以上の防錆添加成分 (Y) (自己補修性発現物質) を適量配合することにより、特に優れた防食性能 (自己修復効果) を得ることができる。この特定の有機皮膜中に上記 (a) ~ (e) の成分を配合したことにより得られる防食機構は以下のように考えられる。

【0057】

まず、上記 (a) の成分は、腐食環境化において加水分解によってリン酸イオンに解離し、溶出金属と錯形成反応を起こすことにより保護皮膜を形成する。

また、上記 (b) の成分の場合は、腐食環境下で Na イオンなどのカチオンが侵入すると、イオン交換作用によりシリカ表面の Ca イオンが放出され、さらに、腐食環境下でのカソード反応により OH イオンが生成してめっき界面近傍の pH が上昇すると、Ca イオン交換シリカから放出された Ca イオンが $\text{Ca}(\text{OH})_2$ としてめっき界面近傍に沈殿し、緻密で難溶性の生成物として欠陥を封鎖し、腐食反応を抑制する。また、溶出した亜鉛イオンは Ca イオンと交換されてシリカ表面に固定される効果も考えられる。

【0058】

また、上記 (c) の成分は、不動態化効果によって自己補修性を発現する。すなわち、腐食環境下で溶存酸素と共にめっき皮膜表面に緻密な酸化物を形成し、これが腐食起点を封鎖することによって腐食反応を抑制する。

また、上記 (d) の成分は、腐食環境下において緻密で安定な亜鉛の腐食生成物の生成に寄与し、この腐食生成物がめっき表面に緻密に形成されることによって、腐食の促進を抑制する。

また、上記 (e) の成分は吸着効果によって自己補修性を発現する。すなわち、腐食によって溶出した亜鉛やアルミニウムが、上記 (e) の成分が有する窒素や硫黄を含む極性基に吸着して不活性皮膜を形成し、これが腐食起点を封鎖することによって腐食反応を抑制する。

【0059】

一般の有機皮膜中に上記 (a) ~ (e) の成分を配合した場合でも、ある程度の防食効果は得られるが、本発明のように特定の有機高分子樹脂からなるバリア性に優れた有機皮膜中に上記 (a) ~ (e) の自己補修性発現物質を配合したことにより、両者の効果 (バリア性と自己補修性) が複合化し、これにより極めて優れた防食効果が発揮されるものと考えられる。

また、上記 (a) の成分とともにカルシウム化合物を複合添加した場合には、カルシウム化合物は、腐食環境下においてめっき金属よりも優先的に溶出することにより、めっき金属の溶出をトリガーとせずにリン酸イオンと錯形成反応を起こして緻密で難溶性の保護皮膜を形成し、腐食反応を抑制する。

なお、以上述べた (a) ~ (e) の成分のうちの 2 種以上を複合添加すれば、各々の成分による腐食抑制作用が複合化されるため、より優れた耐食性が得られる。

【0060】

本発明の表面処理鋼板は、上述した複合酸化物皮膜の構成成分を含む処理液で亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面を処理 (処理液を塗布) した後、加熱乾燥させ、次いでその上層に、上述した皮膜形成有機樹脂 (A) と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体 (C) からなる活性水素含有化合物 (B) との反応生成物 (X) と、防錆添加成分 (Y) とを含み (好ましくは主成分とする)、さらに必要

に応じて固形潤滑剤などが添加された塗料組成物を塗布し、加熱乾燥させることにより製造される。

なお、めっき鋼板の表面は、上記処理液を塗布する前に必要に応じてアルカリ脱脂処理し、さらに密着性、耐食性を向上させるために表面調整処理などの前処理を施すことができる。

【0061】

亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面を処理液で処理し、複合酸化物皮膜（第1層皮膜）を形成するには、

(イ) シリカと、

(ロ) リン酸及び／又はリン酸化合物と、

(ハ) Mg、Mn、Alのうちのいずれかの金属イオン、前記金属のうちの少なくとも1種を含む水溶性イオン、前記金属のうちの少なくとも1種を含む化合物、前記金属のうちの少なくとも1種を含む複合化合物からなる群の中から選ばれる1種以上と、

(ニ) 4価のバナジウム化合物と、

を含有し、さらに必要に応じて上述した各添加成分（有機樹脂成分、鉄族金属イオン、腐食抑制剤、その他の添加剤）を添加した処理液（水溶液）で処理し、しかる後加熱乾燥させることが好ましい。

【0062】

第1層皮膜用の処理液をめっき鋼板表面にコーティングする方法としては、塗布方式、浸漬方式、スプレー方式のいずれでもよく、塗布方式ではロールコーター（3ロール方式、2ロール方式など）、スクイズコーター、ダイコーターなどのいずれの塗布手段を用いてもよい。また、スクイズコーターなどによる塗布処理、浸漬処理、スプレー処理の後に、エアナイフ法やロール絞り法により塗布量の調整、外観の均一化、膜厚の均一化を行うことも可能である。処理液の温度に特別な制約はないが、常温～60℃程度が適当である。常温以下では冷却などのための設備が必要となるため不経済であり、一方、60℃を超えると溶媒が蒸発し易くなるため処理液の管理が難しくなる。

【0063】

上記のように処理液をコーティングした後、通常、水洗することなく加熱乾燥を行うが、本発明で使用する処理液は下地めっき鋼板との反応により難溶性塩を形成するため、処理後に水洗を行ってもよい。コーティングした処理液を加熱乾燥する方法は任意であり、例えば、ドライヤー、熱風炉、高周波誘導加熱炉、赤外線炉などの手段を用いることができるが、耐食性の観点からは高周波誘導加熱炉が特に好ましい。この加熱乾燥処理は到達板温で50～300℃、望ましくは80～200℃、さらに望ましくは80～160℃の範囲で行うことが望ましい。加熱乾燥温度が50℃未満では皮膜中に溶媒が多量に残り、耐食性が不十分となる。一方、加熱乾燥温度が300℃を超えると非経済的であるばかりでなく、皮膜に欠陥が生じやすくなり、耐食性が低下する。

【0064】

以上のようにして亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に第1層皮膜である複合酸化物皮膜を形成した後、その上層に第2層皮膜（有機皮膜）形成用の塗料組成物を塗布する。塗料組成物を塗布する方法としては、塗布法、浸漬法、スプレー法などの任意の方法を採用できる。塗布法としては、ロールコーター（3ロール方式、2ロール方式など）、スクイズコーター、ダイコーターなどのいずれの方法を用いてもよい。また、スクイズコーターなどによる塗布処理、浸漬処理またはスプレー処理の後に、エアナイフ法やロール絞り法により塗布量の調整、外観の均一化、膜厚の均一化を行うことも可能である。

塗料組成物の塗布後、通常は水洗することなく、加熱乾燥を行うが、塗料組成物の塗布後に水洗工程を実施しても構わない。加熱乾燥処理には、ドライヤー、熱風炉、高周波誘導加熱炉、赤外線炉などを用いることができるが、耐食性の観点からは高周波誘導加熱炉が特に好ましい。加熱処理は、到達板温で50～350℃、好ましくは80℃～250℃の範囲で行うことが望ましい。加熱温度が50℃未満では皮膜中の溶媒が多量に残り、耐

食性が不十分となる。また、加熱温度が350℃を超えると非経済的であるばかりでなく、皮膜に欠陥が生じて耐食性が低下するおそれがある。

【0065】

本発明は、以上述べたような皮膜を両面または片面に有する鋼板を含むものである。したがって、本発明鋼板の形態としては、例えば、以下のようなものがある。

- (1) 片面：めっき皮膜－複合酸化物皮膜－有機皮膜、片面：めっき皮膜
- (2) 片面：めっき皮膜－複合酸化物皮膜－有機皮膜、片面：めっき皮膜－公知のリン酸塩処理皮膜など
- (3) 両面：めっき皮膜－複合酸化物皮膜－有機皮膜
- (4) 片面：めっき皮膜－複合酸化物皮膜－有機皮膜、片面：めっき皮膜－複合酸化物皮膜
- (5) 片面：めっき皮膜－複合酸化物皮膜－有機皮膜、片面：めっき皮膜－有機皮膜

【実施例】

【0066】

第1層皮膜形成用として、表1に示すシリカ、表2に示すリン酸・リン酸化合物、表3に示す金属成分を含有する金属化合物（リン酸Mn、リン酸Mg）、表4に示す4価のバナジウム化合物を適宜配合した処理液（水溶液）を調製した。また、第2層皮膜形成用として、下記のように合成した基体樹脂（1）、（2）に、表5に示す防錆添加剤を適宜配合した塗料組成物を調製した。

【合成例1】

EP828（油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量187）1870部とビスフェノールA912部、テトラエチルアンモニウムプロマイド2部、メチルイソブチルケトン300部を四つ口フラスコに仕込み、140℃まで昇温して4時間反応させ、エポキシ当量1391、固形分90%のエポキシ樹脂を得た。このものに、エチレングリコールモノブチルエーテル1500部を加えてから100℃に冷却し、3,5-ジメチルピラゾール（分子量96）を96部とジブチルアミン（分子量129）を129部加えて、エポキシ基が消失するまで6時間反応させた後、冷却しながらメチルイソブチルケトン205部を加えて、固形分60%のピラゾール変性エポキシ樹脂を得た。これを基体樹脂（1）とする。この基体樹脂（1）は、皮膜形成有機樹脂（A）と、活性水素を有するヒドラジン誘導体（C）を50mol%含む活性水素含有化合物との生成物である。

【0067】

【合成例2】

EP1007（油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量2000）4000部とエチレングリコールモノブチルエーテル2239部を四つ口フラスコに仕込み、120℃まで昇温して1時間で完全にエポキシ樹脂を溶解した。このものを100℃に冷却し、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール（分子量84）を168部加えて、エポキシ基が消失するまで6時間反応させた後、冷却しながらメチルイソブチルケトン540部を加えて、固形分60%のトリアゾール変性エポキシ樹脂を得た。これを基体樹脂（2）とする。この基体樹脂（2）は、皮膜形成有機樹脂（A）と、活性水素を有するヒドラジン誘導体（C）を100mol%含む活性水素含有化合物との生成物である。

【0068】

処理原板としては表6に示す各種めっき鋼板を用い、めっき鋼板の表面をアルカリ脱脂処理、水洗乾燥した後、上記第1層皮膜形成用の処理液で処理（塗布）し、各種温度で乾燥させた。次いで、その上部に上記第2層皮膜形成用の塗料組成物を塗布し、各種温度で乾燥させ、発明例および比較例の表面処理鋼板を得た。なお、第1層及び第2層皮膜の膜厚は、皮膜組成物の固形分（加熱残分）や処理時間等により調整した。

得られた表面処理鋼板の品質性能（皮膜外観、耐食性、導電性）を評価した結果を、試験条件、皮膜構成とともに表7～表14に示す。なお、各品質性能の測定及び評価方法は、以下の通りである。

【0069】

(1) 湿潤試験後の皮膜外観

各サンプルについて、80℃×98%RHの環境下で1日放置した後、皮膜外観を目視で評価した。その評価基準は以下のとおりである。

- ◎ : 着色および変色なし(湿潤試験前と同じ)
- : 斜めからみて確認できる程度のごくうすい着色
- : 面積率5%未満の明らかな着色および変色
- △ : 面積率5%以上20%未満の明らかな着色および変色
- × : 面積率20%以上の明らかな着色および変色

【0070】

(2) 耐白錆性

各サンプルについて、塩水噴霧試験(JIS-Z-2371)を施し、所定時間後の白錆面積率で評価した。その評価基準は以下のとおりである。

- ◎ : 白錆発生面積率5%未満
- : 白錆発生面積率5%以上、10%未満
- : 白錆発生面積率10%以上、25%未満
- △ : 白錆発生面積率25%以上、50%未満
- × : 白錆発生面積率50%以上、100%以下

(3) 導電性

JIS C 2550に基づき層間絶縁抵抗値を測定した。その評価基準は以下のとおりである。

- : $3\Omega \cdot \text{cm}^2$ / 枚 未満
- △ : $3 \sim 5\Omega \cdot \text{cm}^2$ / 枚
- × : $5\Omega \cdot \text{cm}^2$ / 枚 超え

【0071】

【表1】

表1

| No. | (α) シリカ |
|-----|------------------|
| 1 | スノーテックスOS |
| 2 | スノーテックスO |
| 3 | AEROSIL 200 |
| 4 | AEROSIL 300 |

【0072】

【表2】

表2

| No. | (β) リン酸・リン酸化合物 |
|-----|------------------------|
| 1 | オルトトリリン酸 |
| 2 | ピロリン酸 |

【0073】

【表3】

表3

| No. | (γ) 金属化合物中の金属成分 |
|-----|--------------------------|
| 1 | Mg |
| 2 | Mn |

【0074】

【表4】

表4

| No. | (σ)バナジウム化合物 | 価数 |
|-----|--------------------------|----|
| 1 | VOSO_4 | 4 |
| 2 | VCl_4 | 4 |
| 3 | V_2O_4 | 4 |
| 4 | NH_4VO_3 | 5 |
| 5 | VCl_3 | 3 |
| 6 | VO | 2 |

【0075】

【表 5】

表5

| No. | 防錆添加成分(Y) | | | | |
|-----|-----------|---------------|------------|----------|--|
| | (a)リン酸塩 | (b)Caイオン交換シリカ | (c)モリブデン酸塩 | (d)酸化ケイ素 | (e)トリアゾール類,チオール類,チアジアゾール類, チアゾール類,チウラム類 |
| 1 | - | Caイオン交換シリカ | - | - | - |
| 2 | リン酸Zn | - | - | - | - |
| 3 | - | - | リンモリブデン酸Al | - | - |
| 4 | - | - | - | コロイダルシリカ | - |
| 5 | - | - | - | - | テトラエチルチウラムジスルフィド |

【0076】

【表 6】

表6

| No. | めっき鋼板 | 付着量(g/m ²) |
|-----|---------------------------------------|------------------------|
| 1 | 電気亜鉛めっき鋼板 | 20 |
| 2 | 熔融亜鉛めっき鋼板 | 60 |
| 3 | 合金化熔融亜鉛めっき鋼板(Fe:10mass%) | 60 |
| 4 | Zn-Ni合金めっき鋼板(Ni:12mass%) | 20 |
| 5 | Zn-Co合金めっき鋼板(Co:0.5mass%) | 20 |
| 6 | Zn-Cr合金めっき鋼板(Cr:12mass%) | 20 |
| 7 | 熔融Zn-5%Al-0.5%Mg合金めっき鋼板 | 90 |
| 8 | 電気Zn-SiO ₂ 分散めっき鋼板 | 20 |
| 9 | Zn-Al-Mg合金めっき鋼板(Al:6mass%, Mg:3mass%) | 120 |
| 10 | 熔融Zn-Mg合金めっき(Mg:0.5mass%) | 150 |

【0077】

【表7】

表7

| 区分 | No. | めっき 鋼板 *1 | 第1層皮膜 | | | | | | | | | | 焼付 温度 (°C) | 加熱 方法 *6 |
|-----|-----|-----------------|----------|--|---------------|------------------------------------|----------|--|-------------|------------------------------------|--|-----|------------------|----------------|
| | | | (α)シリカ | | (β)リン酸・リン酸化合物 | | (γ)金属成分 | | (σ)バナジウム化合物 | | | | | |
| | | | 種類 *2 | SiO ₂ 換算 付着量 (mg/m ²) | 種類 *3 | P換算 付着量 (mg/m ²) | 種類 *4 | Mn,Mg換算 付着量 (mg/m ²) | 種類 *5 | V換算 付着量 (mg/m ²) | | | | |
| 比較例 | 1 | 1 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | — | 0 | | 140 | IF | |
| 発明例 | 2 | 1 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | | 140 | IF | |
| 発明例 | 3 | 1 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 30 | | 140 | IF | |
| 発明例 | 4 | 1 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 50 | | 140 | IF | |
| 比較例 | 5 | 1 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 70 | | 140 | IF | |
| 発明例 | 6 | 1 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 1 | 10 | | 140 | IF | |
| 発明例 | 7 | 1 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 2 | 10 | | 140 | IF | |
| 比較例 | 8 | 1 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 4 | 10 | | 140 | IF | |
| 比較例 | 9 | 1 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 5 | 10 | | 140 | IF | |
| 比較例 | 10 | 1 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 6 | 10 | | 140 | IF | |
| 発明例 | 11 | 2 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | | 140 | IF | |
| 発明例 | 12 | 3 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | | 140 | IF | |
| 発明例 | 13 | 4 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | | 140 | IF | |
| 発明例 | 14 | 5 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | | 140 | IF | |

*1:表6のめっき鋼板No.

*2:表1のシリカNo.

*3:表2のリン酸・リン酸化合物No.

*4:表3の金属成分No.

*5:表4のバナジウム化合物No.

*6:IF=高周波誘導加熱炉, AF=熱風炉

【0078】

【表8】

表8

| 区分 | No. | 第2層皮膜 | | | | | 性 能 | | | | | |
|-----|-----|----------------|------------------|-------------------|-------------|------------------|-----------------|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----|
| | | 基体樹脂 (X) *7 | 防錆添加 成分(Y) *8 | (X)/(Y) 配合比 *9 | 皮膜厚 (μm) | 焼付 温度 (°C) | 加熱 方法 *10 | 湿潤試験後 皮膜外観 | 耐白錆性 (140h後) | 耐白錆性 (200h後) | 耐白錆性 (260h後) | 導電性 |
| 比較例 | 1 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | △ | × | × | ○ |
| 発明例 | 2 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 発明例 | 3 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 発明例 | 4 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ○- | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 比較例 | 5 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | △ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 発明例 | 6 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |
| 発明例 | 7 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |
| 比較例 | 8 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ○ | ○ | ○- | △ | ○ |
| 比較例 | 9 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ○ | ○- | △ | △ | ○ |
| 比較例 | 10 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ○ | ○- | △ | △ | ○ |
| 発明例 | 11 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 発明例 | 12 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 発明例 | 13 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 発明例 | 14 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |

*7: 明細書本文に記載の基体樹脂No. *9: 質量比

*8: 表5に記載の防錆添加成分No. *10: IF=高周波誘導加熱炉, AF=熱風炉

【0079】

【表9】

表9

| 区分 | No. | めっき 鋼板 *1 | 第1層皮膜 | | | | | | | | | | | 加熱 方法 *6 |
|-----|-----|-----------------|----------|--|---------------|------------------------------------|----------|--|-------------|------------------------------------|-----|------------------|--|----------------|
| | | | (α)シリカ | | (β)リン酸・リン酸化合物 | | (γ)金属成分 | | (σ)バナジウム化合物 | | | 焼付 温度 (°C) | | |
| | | | 種類 *2 | SiO ₂ 換算 付着量 (mg/m ²) | 種類 *3 | P換算 付着量 (mg/m ²) | 種類 *4 | Mn,Mg換算 付着量 (mg/m ²) | 種類 *5 | V換算 付着量 (mg/m ²) | | | | |
| 発明例 | 15 | 6 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 発明例 | 16 | 7 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 発明例 | 17 | 8 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 発明例 | 18 | 9 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 発明例 | 19 | 10 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 比較例 | 20 | 1 | — | 0 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 発明例 | 21 | 1 | 1 | 500 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 発明例 | 22 | 1 | 1 | 2000 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 比較例 | 23 | 1 | 1 | 2500 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 発明例 | 24 | 1 | 2 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 発明例 | 25 | 1 | 3 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 発明例 | 26 | 1 | 4 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 比較例 | 27 | 1 | 1 | 100 | — | 0 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 発明例 | 28 | 1 | 1 | 100 | 1 | 250 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |

*1:表6のめっき鋼板No.

*4:表3の金属成分No.

*2:表1のシリカNo.

*5:表4のバナジウム化合物No.

*3:表2のリン酸・リン酸化合物No.

*6:IF=高周波誘導加熱炉, AF=熱風炉

【0080】

【表10】

表10

| 区分 | No. | 第2層皮膜 | | | | | | 性 能 | | | | |
|-----|-----|----------------|------------------|-------------------|-------------|------------------|--------------|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----|
| | | 基体樹脂 (X) *7 | 防錆添加 成分(Y) *8 | (X)/(Y) 配合比 *9 | 皮膜厚 (μm) | 焼付 温度 (°C) | 加熱 方法 *10 | 湿潤試験後 皮膜外観 | 耐白錆性 (140h後) | 耐白錆性 (200h後) | 耐白錆性 (260h後) | 導電性 |
| 発明例 | 15 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 発明例 | 16 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 発明例 | 17 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 発明例 | 18 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 発明例 | 19 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 比較例 | 20 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | △ | × | × | ○ |
| 発明例 | 21 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 発明例 | 22 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ○- | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 比較例 | 23 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | △ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 発明例 | 24 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 発明例 | 25 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 発明例 | 26 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 比較例 | 27 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | × | × | × | ○ |
| 発明例 | 28 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |

*7: 明細書本文に記載の基体樹脂No. *9: 質量比

*8: 表5に記載の防錆添加成分No.

*10: IF=高周波誘導加熱炉, AF=熱風炉

【0081】

【表 11】

表 11

| 区分 | No. | めっき 鋼板 *1 | 第1層皮膜 | | | | | | | | | | 焼付 温度 (°C) | 加熱 方法 *6 |
|-----|-----|-----------------|----------|--|---------------|------------------------------------|----------|--|-------------|------------------------------------|-----|----|------------------|----------------|
| | | | (α)シリカ | | (β)リン酸・リン酸化合物 | | (γ)金属成分 | | (σ)バナジウム化合物 | | | | | |
| | | | 種類 *2 | SiO ₂ 換算 付着量 (mg/m ²) | 種類 *3 | P換算 付着量 (mg/m ²) | 種類 *4 | Mn,Mg換算 付着量 (mg/m ²) | 種類 *5 | V換算 付着量 (mg/m ²) | | | | |
| 発明例 | 29 | 1 | 1 | 100 | 1 | 800 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 比較例 | 30 | 1 | 1 | 100 | 1 | 1100 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 発明例 | 31 | 1 | 1 | 100 | 2 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 比較例 | 32 | 1 | 1 | 100 | 1 | 50 | — | 0 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 発明例 | 33 | 1 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 250 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 発明例 | 34 | 1 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 600 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 比較例 | 35 | 1 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 900 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 発明例 | 36 | 1 | 1 | 100 | 1 | 50 | 2 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 比較例 | 37 | 1 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | 40 | IF | | |
| 発明例 | 38 | 1 | 2 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | 200 | IF | | |
| 発明例 | 39 | 1 | 3 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | 300 | IF | | |
| 発明例 | 40 | 1 | 4 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 発明例 | 41 | 1 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 発明例 | 42 | 1 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |

*1: 表6のめっき鋼板No.

*4: 表3の金属成分No.

*2: 表1のシリカNo.

*5: 表4のバナジウム化合物No.

*3: 表2のリン酸・リン酸化合物No.

*6: IF=高周波誘導加熱炉, AF=熱風炉

【0082】

【表 12】

表 12

| 区分 | No. | 第2層皮膜 | | | | | 性 能 | | | | | |
|-----|-----|----------------|------------------|-------------------|-------------|------------------|--------------|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----|
| | | 基体樹脂 (X) *7 | 防錆添加 成分(Y) *8 | (X)/(Y) 配合比 *9 | 皮膜厚 (μm) | 焼付 温度 (°C) | 加熱 方法 *10 | 湿潤試験後 皮膜外觀 | 耐白錆性 (140h後) | 耐白錆性 (200h後) | 耐白錆性 (260h後) | 導電性 |
| 発明例 | 29 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | ◎ | ○ | ○- | ○ |
| 比較例 | 30 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | ○ | ○- | △ | ○ |
| 発明例 | 31 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 比較例 | 32 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | △ | × | × | ○ |
| 発明例 | 33 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |
| 発明例 | 34 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ○- | ◎ | ○ | ○- | ○ |
| 比較例 | 35 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | △ | ○ | ○- | △ | ○ |
| 発明例 | 36 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 比較例 | 37 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | △ | × | × | ○ |
| 発明例 | 38 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |
| 発明例 | 39 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | ◎ | ○ | ○- | ○ |
| 発明例 | 40 | 2 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 発明例 | 41 | 1 | 2 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 発明例 | 42 | 1 | 3 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |

*7: 明細書本文に記載の基体樹脂No. *9: 質量比

*8: 表5に記載の防錆添加成分No.

*10: IF=高周波誘導加熱炉, AF=熱風炉

【0083】

【表 13】

表 13

| 区分 | No. | めっき 鋼板 *1 | 第1層皮膜 | | | | | | | | | | 焼付 温度 (°C) | 加熱 方法 *6 |
|-----|-----|-----------------|----------|--|---------------|------------------------------------|----------|--|-------------|------------------------------------|-----|----|------------------|----------------|
| | | | (α)シリカ | | (β)リン酸・リン酸化合物 | | (γ)金属成分 | | (σ)バナジウム化合物 | | | | | |
| | | | 種類 *2 | SiO ₂ 換算 付着量 (mg/m ²) | 種類 *3 | P換算 付着量 (mg/m ²) | 種類 *4 | Mn,Mg換算 付着量 (mg/m ²) | 種類 *5 | V換算 付着量 (mg/m ²) | | | | |
| 発明例 | 43 | 1 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 発明例 | 44 | 1 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 比較例 | 45 | 1 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 発明例 | 46 | 1 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 発明例 | 47 | 1 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 比較例 | 48 | 1 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 比較例 | 49 | 1 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 発明例 | 50 | 1 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 発明例 | 51 | 1 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 比較例 | 52 | 1 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 比較例 | 53 | 1 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 発明例 | 54 | 1 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |
| 発明例 | 55 | 1 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | AF | | |
| 発明例 | 56 | 1 | 1 | 100 | 1 | 50 | 1 | 25 | 3 | 10 | 140 | IF | | |

*1: 表6のめっき鋼板No.

*4: 表3の金属成分No.

*2: 表1のシリカNo.

*5: 表4のバナジウム化合物No.

*3: 表2のリン酸・リン酸化合物No.

*6: IF=高周波誘導加熱炉, AF=熱風炉

【0084】

【表14】

| 区分 | No. | 第2層皮膜 | | | | | | 性 能 | | | | |
|-----|-----|----------------|------------------|-------------------|-------------|------------------|-----------------|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----|
| | | 基体樹脂 (X) *7 | 防錆添加 成分(Y) *8 | (X)/(Y) 配合比 *9 | 皮膜厚 (μm) | 焼付 温度 (°C) | 加熱 方法 *10 | 湿潤試験後 皮膜外觀 | 耐白錆性 (140h後) | 耐白錆性 (200h後) | 耐白錆性 (260h後) | 導電性 |
| 発明例 | 43 | 1 | 4 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 発明例 | 44 | 1 | 5 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 比較例 | 45 | 1 | — | 100:0 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | △ | × | × | ○ |
| 発明例 | 46 | 1 | 1 | 100:70 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |
| 発明例 | 47 | 1 | 1 | 100:100 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ○ |
| 比較例 | 48 | 1 | 1 | 100:150 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | ○ | ○ | △ | ○ |
| 比較例 | 49 | — | — | — | 0.0 | — | — | ◎ | × | × | × | ○ |
| 発明例 | 50 | 1 | 1 | 100:30 | 3.0 | 140 | IF | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 発明例 | 51 | 1 | 1 | 100:30 | 5.0 | 140 | IF | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 比較例 | 52 | 1 | 1 | 100:30 | 10.0 | 140 | IF | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | △ |
| 比較例 | 53 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 40 | IF | ◎ | △ | × | × | ○ |
| 発明例 | 54 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 300 | IF | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ○ |
| 発明例 | 55 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | IF | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |
| 発明例 | 56 | 1 | 1 | 100:30 | 1.0 | 140 | AF | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |

表14

*7: 明細書本文に記載の基体樹脂No. *9: 質量比

*8: 表5に記載の防錆添加成分No.

*10: IF=高周波誘導加熱炉, AF=熱風炉

【0085】

表7～表14によれば、本発明例は湿潤試験後の皮膜外觀、耐白錆性（耐食性）、導電性のいずれにも優れている。一方、比較例では、湿潤試験後の皮膜外觀、耐白錆性（耐食性）、導電性のいずれか一つ以上が本発明例に比べ劣っている。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 皮膜中に 6 価クロムなどを含有することなく優れた耐食性を有し、しかも導電性および皮膜外観にも優れた表面処理鋼板を提供する。

【解決手段】 亜鉛系めっきまたはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第 1 層皮膜として、 (α) シリカと、 (β) リン酸および／またはリン酸化合物と、 (γ) Mg、Mn、Al の中から選ばれる 1 種以上の金属と、 (σ) 4 価のバナジウム化合物とを所定の付着量で含有する複合酸化物皮膜を有し、その上部に第 2 層皮膜として、皮膜形成有機樹脂 (A) と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体 (C) からなる活性水素含有化合物 (B) との反応生成物 (X) と、特定の防錆添加成分 (Y) とを含む有機皮膜を有する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

| | |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2003-392957 |
| 受付番号 | 50301929550 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第五担当上席 0094 |
| 作成日 | 平成15年11月25日 |

<認定情報・付加情報>

| | |
|-------|-------------|
| 【提出日】 | 平成15年11月21日 |
|-------|-------------|

特願 2003-392957

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000001258]

1. 変更年月日
[変更理由]

2003年 4月 1日

名称変更

住所変更

住 所
氏 名

東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
JFEスチール株式会社